

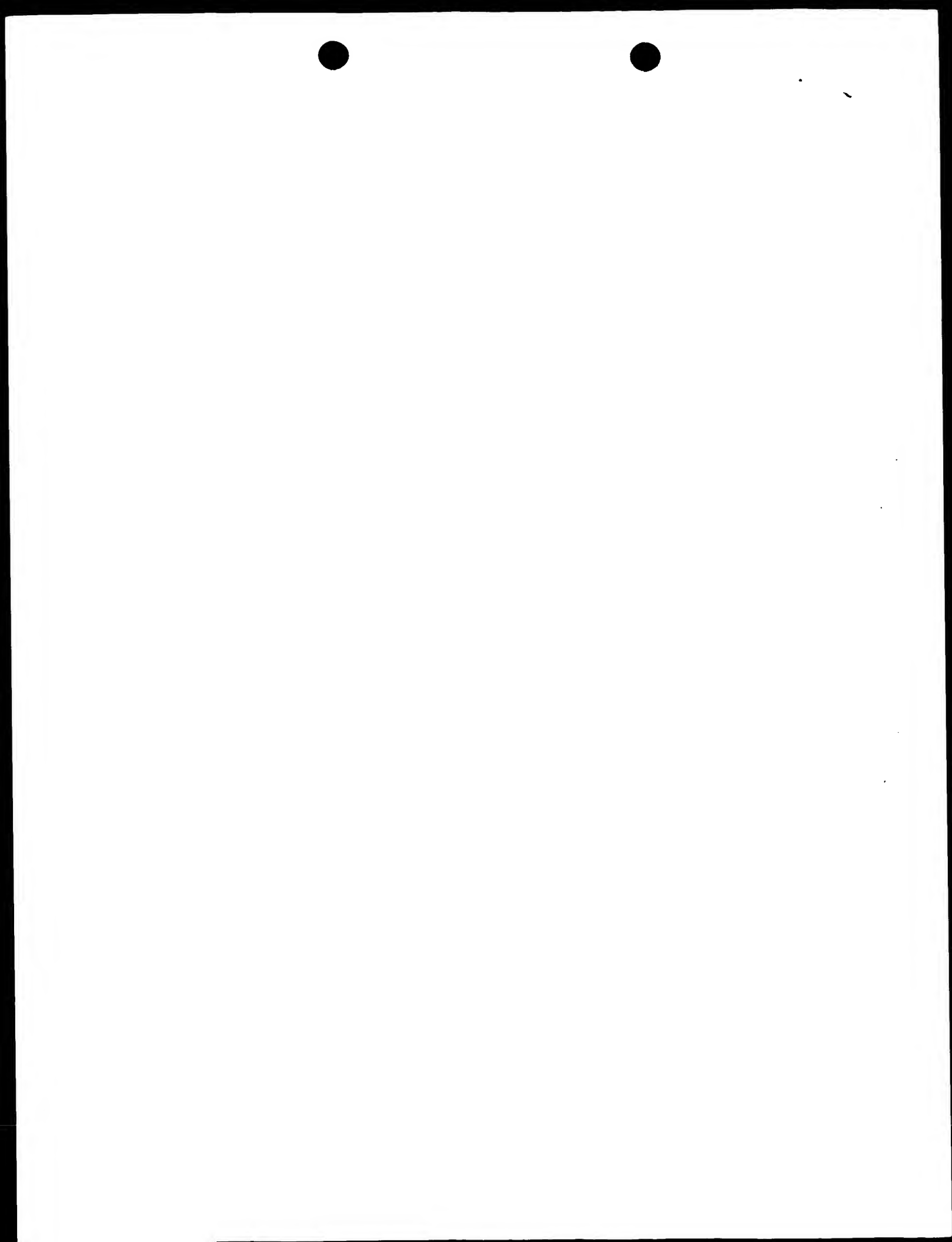
## Power supply system for a vehicle with an internal combustion engine

Patent Number: ☐ EP0751045, A3  
Publication date: 1997-01-02  
Inventor(s): BUCHNER HELMUT DR (DE); ABERSFELDER GUENTER DR (DE)  
Applicant(s):: DAIMLER BENZ AG (DE)  
Requested Patent: ☐ DE19523109  
Application Number: EP19960107325 19960509  
Priority Number(s): DE19951023109 19950626  
IPC Classification: B60R16/02  
EC Classification: B60R16/02B4  
Equivalents:

### Abstract

The system contains e.g. a H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> fuel cell system (4) such as PEM-cell with a proton-conducting membrane, for generating electrical power for operating electrical loads (5) instead of a conventional generator, but other types of fuel-cell could be used instead. It contains a device (10,11) for separating hydrogen from the fuel used to operate the internal combustion engine, a pipe line (12) for delivering the hydrogen to the fuel cell system and a disposal line (15) for delivering the residual fuel constituents to the engine (1) and/or to a fuel tank (2). The hydrogen separating system consists of a splitting system (10) and a hydrogen separation system (11). In the splitting system the fuel is split into hydrogen and a residual gas. In the hydrogen separating system the hydrogen is separated from the remaining fuel components.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 195 23 109 A 1

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
B 60 R 16/04  
H 01 M 8/06  
// H02K 7/18

21 Aktenzeichen: 195 23 109.0  
22 Anmeldetag: 26. 6. 95  
43 Offenlegungstag: 9. 1. 97

DE 195 23 109 A 1

71 Anmelder:

Mercedes-Benz Aktiengesellschaft, 70327 Stuttgart,  
DE

72 Erfinder:

Abersfelder, Günter, Dipl.-Phys. Dr., 71065  
Sindelfingen, DE; Buchner, Helmut, Dipl.-Phys. Dr.,  
73666 Baltmannsweiler, DE

56 Entgegenhaltungen:

DE 35 28 673 C2  
DE 34 34 532 C1  
DE 24 17 436 A1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Stromerzeugungssystem für ein Fahrzeug mit Brennkraftmaschine

57 Die Erfindung betrifft ein mittels einer Brennkraftmaschine angetriebenes Kraftfahrzeug, welches zur Erzeugung von elektrischer Energie zum Betreiben von elektrischen Verbrauchern anstelle einer Lichtmaschine ein Brennstoffzellensystem aufweist. Zur Versorgung der Brennstoffzelle mit Brenngas kann Wasserstoff aus dem flüssigen Kraftstoff für die Brennkraftmaschine abgespalten werden. Die verbleibenden Kraftstoffbestandteile können entweder direkt in der Brennkraftmaschine verbrannt oder als flüssiges Kondensat in den Kraftstofftank zurückgeführt werden.

DE 195 23 109 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11. 96 602 062/78

7/25

Die Erfindung betrifft ein Stromerzeugungssystem für ein Fahrzeug mit Brennkraftmaschine gemäß Patentanspruch 1, sowie ein Verfahren zum Betreiben eines solchen Systems.

Bei herkömmlichen Fahrzeugen ist zur Erzeugung von elektrischer Energie eine Lichtmaschine vorgesehen, die von der Brennkraftmaschine angetrieben wird. Der von der Lichtmaschine gelieferte Strom wird zum einen den elektrischen Verbrauchern im Fahrzeug zur Verfügung gestellt. Zum anderen dient die Lichtmaschine auch zum Laden der Fahrzeugbatterie.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Stromerzeugungssystem für ein Fahrzeug mit Brennkraftmaschine zu schaffen, durch welches der Strom für die elektrischen Verbraucher bei verringertem Kraftstoffverbrauch und unabhängig von der momentanen Drehzahl der Brennkraftmaschine zur Verfügung gestellt werden kann. Außerdem ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zum Betreiben eines solchen Systems zu schaffen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruchs 1 beziehungsweise 8 gelöst.

Die Verwendung eines Brennstoffzellensystems anstelle einer Lichtmaschine in einem Fahrzeug mit Brennkraftmaschine weist den Vorteil auf, daß der benötigte Strom aufgrund des besseren Wirkungsgrades der Brennstoffzelle mit deutlich verringertem Kraftstoffverbrauch bereitgestellt werden kann. Außerdem kann die Leistung der Brennstoffzelle unabhängig von der Drehzahl der Brennkraftmaschine eingestellt werden, so daß die momentan erzeugte elektrische Leistung an den jeweiligen Bedarf angepaßt werden kann. Bei Verwendung eines solchen Systems ist es vorteilhaft, mechanische Antriebe von Nebenaggregaten, wie zum Beispiel Lüfter oder Klimakompressor, durch Elektroantriebe zu ersetzen. Dadurch kann der Kraftstoffverbrauch weiter verringert werden.

Schließlich bietet eine Brennstoffzelle die Möglichkeit, elektrischen Strom auch bei abgeschalteter Brennkraftmaschine bereitzustellen, so daß Verbesserungen, beispielsweise bei der Klimatisierung des Fahrzeugs, ermöglicht werden.

Im folgenden wird der Aufbau eines solchen Stromerzeugungssystems anhand einer Prinzipzeichnung näher erläutert.

Das nicht näher gezeigte Fahrzeug wird mit Hilfe einer Brennkraftmaschine 1 angetrieben. Zur Versorgung der Brennkraftmaschine 1 mit flüssigem Kraftstoff ist ein Kraftstofftank 2 und eine Kraftstoffleitung 3 vorgesehen. Zur Erzeugung von elektrischer Energie ist außerdem eine Brennstoffzelle 4 im Fahrzeug angeordnet. Vorzugsweise kann hierfür eine  $H_2/O_2$ -Brennstoffzelle mit protonenleitender Membran, im folgenden als PEM-Zelle bezeichnet, eingesetzt werden. Selbstverständlich können jedoch auch andere Brennstoffzellensysteme verwendet werden.

Der PEM-Zelle 4 wird über eine erste Zuleitung 7 Sauerstoff und über eine zweite Zuleitung 8 Wasserstoffgas zugeführt. Der Wasserstoff wird an der Anode oxidiert und der Sauerstoff an der Kathode reduziert. Bei dieser elektrochemischen Reaktion entsteht zwischen den beiden Elektroden eine Spannung. Zur Bereitstellung einer vorgegebenen elektrischen Leistung können viele solcher Zellen durch Parallel- beziehungsweise Hintereinanderschaltung zu einem sogenannten

Stack zusammengefügt werden. Bei Verwendung von reinem Wasserstoff und Sauerstoff wird von der PEM-Zelle 4 lediglich Restsauerstoff und Wasser über eine Auslaßleitung 9 abgegeben.

Bei einer solchen Anwendung im Fahrzeug wird der Sauerstoff der PEM-Zelle 4 in Form von Luftsauerstoff zugeführt. Der benötigte Wasserstoff wird vorzugsweise aus dem für die Brennkraftmaschine 1 verwendeten Kraftstoff abgetrennt. Übliche Kraftstoffe, wie zum Beispiel Diesel, Normalbenzin oder auch Methanol enthalten Kohlenwasserstoffe, aus denen auf relativ einfache Art und Weise, beispielsweise mit Hilfe einer Spaltanlage 10, Wasserstoff abgetrennt werden kann. Der genaue Aufbau solcher Spaltanlagen 10 ist prinzipiell bekannt und wird daher hier nicht weiter beschrieben. Im Gegensatz zu bekannten Anordnungen, bei denen eine möglichst vollständige Zerlegung des Kraftstoffs in Wasserstoff und ein sauberes Restgas, das anschließend an die Umgebung abgegeben wird, erfolgt, wird bei der gezeigten Anordnung vorzugsweise nur ein Teil des Wasserstoffs aus dem Kraftstoff abgetrennt und die verbleibenden Kraftstoffbestandteile anschließend in der Brennkraftmaschine 1 weiterverwertet.

Die Abtrennung des Wasserstoffs von den verbleibenden Kraftstoffbestandteilen erfolgt in einer  $H_2$ -Trennanlage 11, wobei der abgetrennte Wasserstoff über eine Versorgungsleitung 12 der PEM-Zelle 4 zugeführt. In dieser Versorgungsleitung 12 kann zusätzlich ein  $H_2$ -Zwischenspeicher 13 angeordnet werden. Dieser  $H_2$ -Zwischenspeicher 13 kann zum einen dazu verwendet werden, beim Fahrzeugstart die PEM-Zelle 4 solange mit Wasserstoff zu versorgen, bis die Wasserstoffversorgung über die Spaltanlage 10 betriebsbereit ist. Zum anderen ist es möglich, die PEM-Zelle 4 auch bei abgeschalteter Brennkraftmaschine 1 zur Bereitstellung von elektrischer Energie weiterhin zu betreiben, wobei in diesem Fall der Wasserstoff aus dem  $H_2$ -Zwischenspeicher 13 zugeführt wird. Im Normalbetrieb kann dann der Wasserstoff auch von der  $H_2$ -Trennanlage 11 unter Umgehung des  $H_2$ -Zwischenspeichers 13 über eine Umgehungsleitung 14 direkt der PEM-Zelle 4 zugeführt werden. Zur Trennung des Wasserstoffs von den restlichen Kraftstoffbestandteilen kann eine beliebige aus dem Stand der Technik bekannte Vorrichtung 11 Verwendung finden, beispielsweise auf der Basis von Metallfolien.

Die in der  $H_2$ -Trennanlage 11 verbliebenen Kraftstoffbestandteile werden über eine Entsorgungsleitung 15 abgeführt. Für die Verwertung dieser Kraftstoffbestandteile stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Flüssige Bestandteile können über eine Leitung 17 in den Kraftstofftank 2 zurückgeführt werden. Gasförmige Bestandteile können der Brennkraftmaschine 1 über eine Leitung 18 entweder direkt oder vorzugsweise über einen Gemischbilder 16, der auch mit der Kraftstoffleitung 3 verbunden ist, zugeführt werden. In diesem Fall ist der Gemischbilder 16 über eine weitere Leitung 19 mit der Brennkraftmaschine 1 verbunden.

In der Entsorgungsleitung 15 kann zusätzlich ein Zwischenspeicher 20 für die verbleibenden Kraftstoffbestandteile vorgesehen werden. Dies hat den Vorteil, daß die verbleibenden Kraftstoffbestandteile zwischengespeichert und erst bei Bedarf der Brennkraftmaschine 1 zugeführt werden können. Für den Fall, daß die PEM-Zelle 4 auch bei Stillstand der Brennkraftmaschine 1 betrieben werden soll, ist die Verwendung eines solchen Zwischenspeichers 20 besonders vorteilhaft. Im Zwischenspeicher 20 können die Kraftstoffbestandteile

dann ganz oder teilweise kondensiert und anschließend dem Kraftstofftank 2 zugeführt werden. Die gasförmigen Kraftstoffbestandteile werden dann wiederum über den Gemischbilder 16 der Brennkraftmaschine 1 zugeführt.

Neben dem oben beschriebenen Verfahren mit Hilfe der Spaltanlage 10 können jedoch auch beliebige andere Verfahren verwendet werden, um aus dem Kraftstoff Wasserstoffteilweise oder vollständig abzutrennen, beispielsweise auch durch Reformierung des Kraftstoffs.

Der von der PEM-Zelle 4 erzeugte Strom wird den elektrischen Verbrauchern 5 im Fahrzeug zugeführt. Außerdem kann der erzeugte Strom zum Laden einer Batterie 6, die zum Starten der PEM-Zelle 4 und/oder der Spaltanlage 10 benötigt wird, eingesetzt werden. Eine Lichtmaschine wird bei diesem System nicht mehr verwendet.

Deren Funktion wird vollständig durch die PEM-Zelle (4) wahrgenommen.

Ein Verfahren zum Betreiben des oben beschriebenen Systems wird im folgenden näher erläutert. Da bei der Erzeugung des Wasserstoffs der flüssige Kraftstoff nicht vollständig zerlegt, sondern nur ein Teil des Wasserstoffs abgetrennt wird, müssen die verbleibenden Kraftstoffbestandteile weiterverwertet werden. Hierfür stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Zum einen können gasförmige Reste im Betrieb der Brennkraftmaschine 1 entweder direkt oder über den Gemischbilder 16 zur Verwertung zugeführt werden. Zum anderen können gasförmige Reste auch im Zwischenspeicher 20 gepuffert und erst mit zeitlicher Verzögerung der Brennkraftmaschine 1 direkt oder wiederum über den Gemischbilder 16 zugeführt werden. Möglich ist es hierbei auch, die Reste aus dem Zwischenspeicher 20 nur unter vorgegebenen Betriebsbedingungen zu verwerten. Bleiben bei der Wasserstoffabtrennung flüssige Bestandteile zurück, so können diese als Kondensat dem Kraftstofftank 2 zugeführt werden. Hierbei ist jedoch darauf zu achten, daß die Kraftstoffqualität, insbesondere die Zündfähigkeit, durch die Wasserstoffabtrennung nicht übermäßig beeinträchtigt wird.

Die PEM-Zelle 4 kann beliebig lange betrieben werden, solange die Brennkraftmaschine 1 in Betrieb und genügend Kraftstoff vorhanden ist. Der Betrieb der PEM-Zelle 4 ist jedoch nicht, wie bei einer Lichtmaschine, auf die Betriebszeiten der Brennkraftmaschine 1 eingeschränkt. Es ist bei diesem System vielmehr auch möglich, bei Stillstand der Brennkraftmaschine 1 weiterhin elektrische Energie zu erzeugen. Hierzu sind verschiedene Konzepte möglich. Bei einer kurzfristigen Unterbrechung — im Bereich von wenigen Minuten — kann in der Spaltanlage 10 solange Wasserstoff erzeugt werden, bis der Zwischenspeicher 20 durch die verbleibenden Kraftstoffbestandteile gefüllt ist. Bei mittleren Unterbrechungen — im Bereich von 0,5 bis 1,5 Stunden — kann die Spaltanlage 10 abgeschaltet und die PEM-Zelle 4 durch Wasserstoff aus dem H<sub>2</sub>-Zwischenspeicher 13 versorgt werden.

Hierbei muß jedoch darauf geachtet werden, daß im H<sub>2</sub>-Zwischenspeicher 13 zumindest soviel Wasserstoff verbleibt, wie bei einem Neustart der Brennkraftmaschine 1 benötigt wird. Bei längerfristigen Unterbrechungen bleibt die Möglichkeit, die verbleibenden Kraftstoffbestandteile zu Kondensieren und in den Kraftstofftank 2 zurückzuleiten. Hierbei muß jedoch die Kraftstoffqualität im Kraftstofftank 2 hinsichtlich ausreichender Zündfähigkeit überwacht werden. Als Voraussetzung für den Betrieb der PEM-Zelle 4 bei längerfristigen Motorstill-

stand kann vorgesehen werden, daß der Kraftstofftank ausreichend, beispielsweise zu mindestens 75%, gefüllt ist. Bei nicht ausreichendem Füllstand besteht nämlich das Risiko, daß durch die Abtrennung von Wasserstoff die Zündfähigkeit des verbleibenden Kraftstoffs so weit verringert wird, daß er für die Verbrennung in der Brennkraftmaschine 1 nicht mehr geeignet ist.

Um dieses Problem zu umgehen kann zur Auffrischung der Spaltfähigkeit die Zugabe von geeigneten Additiven mit leichtsiedenden Komponenten in den Kraftstofftank 2 vorgesehen werden. In diesem Fall kann dann die Spaltanlage 10 relativ einfach ausgeführt werden.

Bei der Inbetriebnahme des Fahrzeugs kann die PEM-Zelle 4 kurzfristig mit Wasserstoff aus dem H<sub>2</sub>-Zwischenspeicher 13 versorgt werden. Erst nach einer vorgegebenen Betriebszeit der PEM-Zelle 4 wird dann die Spaltanlage 10 gestartet. Die elektrische Energie zum Starten der PEM-Zelle 4 und/oder der Spaltanlage 10 wird vorzugsweise durch eine Batterie 6 bereitgestellt. Die Batterie 6 kann bei einem solchen System im Vergleich zu herkömmlichen Fahrzeugbatterien gegebenenfalls entsprechend kleiner dimensioniert werden.

Um den Wirkungsgrad des Gesamtsystems weiter zu verbessern ist es außerdem möglich, die Leistung der PEM-Zelle 4 den Anforderungen laufend anzupassen. So muß die PEM-Zelle 4 nicht mit konstanter Last betrieben werden, sondern kann in Abhängigkeit vom benötigten Strom eingestellt werden. Hierzu kann ein Steuergerät vorgesehen werden, das die Sollleistung der PEM-Zelle 4 in Abhängigkeit von der Anzahl und dem Bedarf der zugeschalteten elektrischen Verbrauchern 5 vorgibt.

#### Patentansprüche

1. Mittels einer Brennkraftmaschine (1) angetriebenes Kraftfahrzeug, welches zur Erzeugung von elektrischer Energie zum Betreiben von elektrischen Verbrauchern (5) anstelle einer Lichtmaschine ein Brennstoffzellensystem (4) aufweist.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Vorrichtung (10, 11) zum Abtrennen von Wasserstoff aus dem für die Brennkraftmaschine (1) verwendeten Kraftstoff, eine Versorgungsleitung (12) zur Zufuhr des abgetrennten Wasserstoffs zum Brennstoffzellensystem (4) und eine Entsorgungsleitung (15) zur Zufuhr der verbleibenden Kraftstoffbestandteile zur Brennkraftmaschine (1) und/oder zu einem Kraftstofftank (2) vorgesehen ist.
3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung zum Abtrennen von Wasserstoff aus einer Spaltanlage (10) und einer H<sub>2</sub>-Trennanlage (11) besteht, wobei in der Spaltanlage (10) die Spaltung des Kraftstoffes in Wasserstoff und einen Spaltgasrest und in der H<sub>2</sub>-Trennanlage (11) die Abtrennung des Wasserstoffes von den verbleibenden Kraftstoffbestandteilen erfolgt.
4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der Versorgungsleitung (12) ein H<sub>2</sub>-Zwischenspeicher (13) vorgesehen ist.
5. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Entsorgungsleitung (15) ein Zwischenspeicher (20) für die verbleibenden Kraftstoffbestandteile vorgesehen ist.
6. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,

zeichnet, daß in der Entsorgungsleitung (15) eine Vorrichtung zum zumindest teilweisen Kondensieren der verbleibenden Kraftstoffbestandteile vorgesehen ist, wobei zwischen der Vorrichtung und dem Kraftstofftank (2) eine erste Leitung (17) zur Abfuhr der flüssigen Bestandteile und/oder zwischen der Vorrichtung und der Brennkraftmaschine (1) eine zweite Leitung (18) zur Abfuhr der gasförmigen Bestandteile direkt zur Brennkraftmaschine (1) angeordnet ist.

7. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Batterie (6) zum Starten des Brennstoffzellensystems (4) und/oder der Spaltanlage (10) vorgesehen ist.

8. Verfahren zum Betreiben eines mittels einer Brennkraftmaschine angetriebenen Kraftfahrzeuges, welches zur Erzeugung von elektrischer Energie zum Betreiben von elektrischen Verbrauchern anstelle einer Lichtmaschine ein Brennstoffzellensystem aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennstoffzelle (4) zumindest während des Betriebs der Brennkraftmaschine (1) betrieben wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Leistung der Brennstoffzelle (4) in Abhängigkeit vom benötigten Strom eingestellt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennstoffzelle (4) bei Bedarf auch bei Stillstand der Brennkraftmaschine (1) betrieben wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennstoffzelle (4) bei stillstehender Brennkraftmaschine (1) nur solange betrieben wird, bis der H<sub>2</sub>-Zwischen-Speicher (13) einen vorgegebenen Mindest-Füllstand erreicht.

12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennstoffzelle (4) bei stillstehender Brennkraftmaschine (1) nur solange betrieben wird, bis der Zwischenspeicher (20) voll ist.

13. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennstoffzelle (4) bei stillstehender Brennkraftmaschine (1) nur solange betrieben wird, bis die Zündfähigkeit des Kraftstoffes im Kraftstofftank (2) einen vorgegebener Wert unterschreitet.

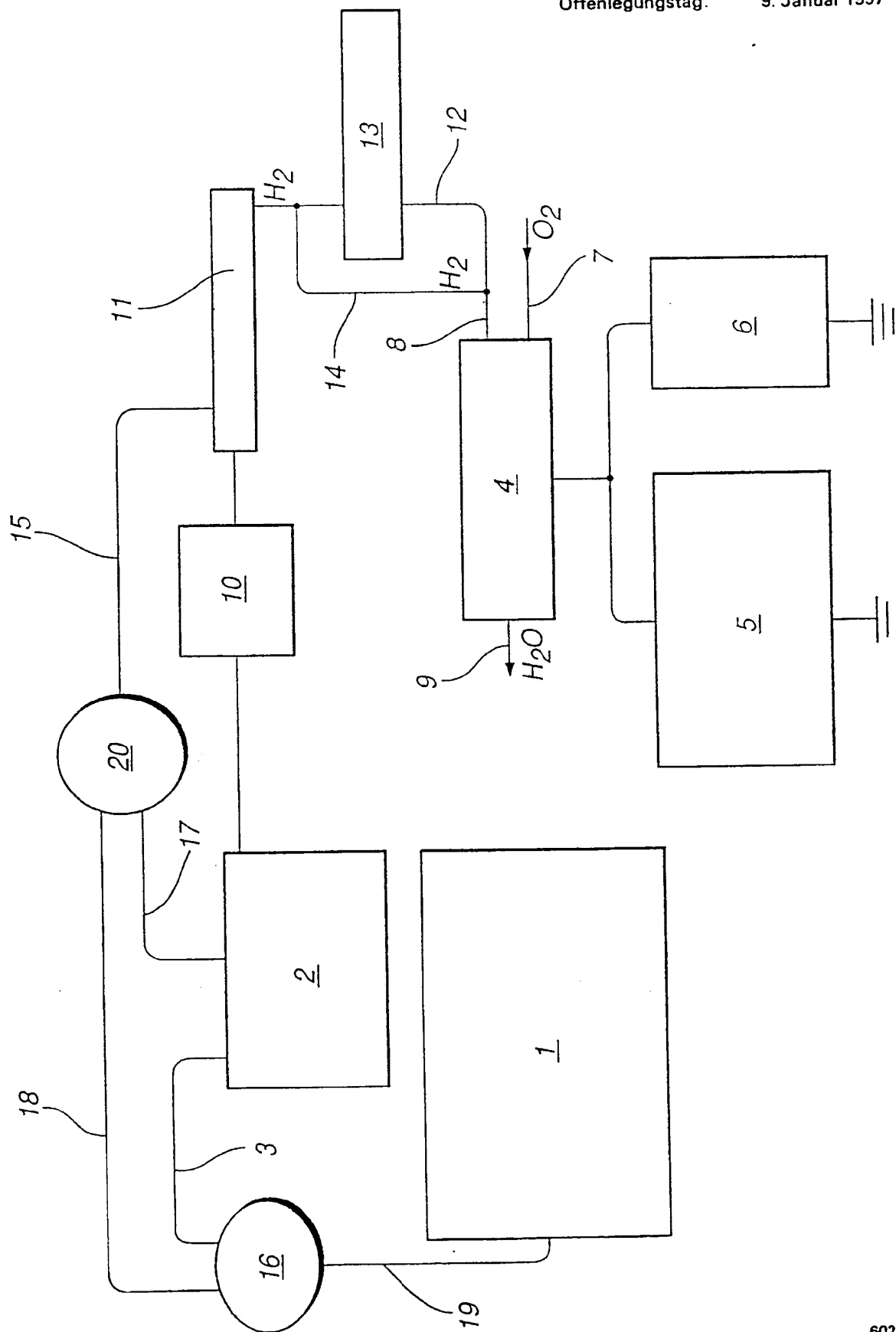
14. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennstoffzelle (4) bei stillstehender Brennkraftmaschine (1) nur solange betrieben wird, bis der Füllstand im Kraftstofftank (2) einen vorgegebenen Wert unterschreitet.

15. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß beim Fahrzeugstart die Brennstoffzelle (4) zuerst mit Wasserstoff aus dem Zwischenspeicher (13) versorgt wird und daß die Spaltanlage (10) erst nach einer vorgegebenen Betriebszeit der Brennstoffzelle (4) gestartet wird.

16. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß beim Fahrzeugstart die Spaltanlage (10) zuerst von der Batterie (6) und erst nach einer vorgegebenen Zeitdauer von der Brennstoffzelle (4) mit elektrischer Energie versorgt wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -





1

3,505,116

## FUEL CELL AND METHOD OF OPERATION

Paul B. Weisz, Media, Pa., assignor to Mobil Oil Corporation, a corporation of New York

Filed May 13, 1963, Ser. No. 279,827

Int. Cl. H01m 27/14, 27/00, 27/26

U.S. Cl. 136—86

7 Claims

### ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

A cyclic method of operating a fuel cell comprising catalytically dehydrogenating a heated saturated cyclic hydrogen donor to produce hydrogen and a less saturated compound, consuming the hydrogen in the fuel cell and removing the less saturated compound from the fuel cell and at least partially hydrogenating it to produce said hydrogen donor and repeating the cycle.

This invention relates to fuel cells and to a method of operating them.

Among the various fuel cells heretofore described, those employing hydrogen as fuel have certain advantages based on the fact that hydrogen is one of the most electrochemically active fuels, and also on the fact that it produces more energy per unit weight, in terms of B.t.u./lb., than other commonly used fuels. Despite these advantages, its use is affected by a serious handicap in respect of the storage of the same to provide a practical fuel supply. The plain fact is that it is a difficult material to store. It requires compression, and after compression expensive high pressure containers are necessary. If stored in the gas phase, the containers are bulky; and if liquefied, the liquefaction costs become high such as to rule out the practical use of the fuel in many cases.

In response to these difficulties, the invention provides a means of supplying hydrogen to a fuel cell, as required by the cell operation, without the necessity for large storage space and/or containers for the hydrogen.

According to the invention, a dehydrogenatable liquid compound is supplied to the fuel electrode of a fuel cell, a dehydrogenation catalyst is incorporated in the electrode, and by controlling the temperature of the liquid compound during contact with the electrode, a catalytic dehydrogenation of the same may be effected so as to produce hydrogen in situ at the electrode. The electrode is also provided with a conventional catalytic material to catalyze conversion of the hydrogen fuel to an electrochemically active state. Thus, the hydrogen produced during the dehydrogenation reaction is adsorbed by the electrode and then converted to hydrogen atoms, the conversion taking place in or on the electrode, i.e., in the pores thereof. The hydrogen atoms may then be electrochemically oxidized at the fuel-electrode-electrolyte interface. The electrolyte suitably is a conventional ion-permeable material.

The invention may be illustrated by the drawings, which are diagrammatic, and in which

FIG. 1 shows a fuel cell and associated flow system by means of which the invention may be practiced, and

FIG. 2 shows a modification.

Referring to FIG. 1, the construction of the cell and flow system may be apparent from the ensuing description of its operation. Liquid dehydrogenatable compound, such as Tetralin, a preferred material, is drawn from storage reservoir 10, heated to a temperature ranging from room to about 400 or 450° C., preferably 200 to 300° C., by passage through heater 11, and passed by line 12 into fuel compartment 13 where it comes in contact with fuel electrode 14. The latter suitably may comprise a mixture of particles of dehydrogenation catalyst and fuel

2

electrode catalyst, the particles being held in a suitable electron-conductive matrix or binder or on an electron-conductive support.

The hot Tetralin is dehydrogenated during contact with electrode 14, or rather with the dehydrogenation catalyst incorporated therein, and the resulting molecular hydrogen is adsorbed or chemisorbed by the electrode while the naphthalene product, being soluble in the Tetralin, is carried away by subsequent portions of Tetralin, which may be introduced to electrode 14 in some excess. Each chemisorbed molecule of hydrogen is split into two chemisorbed atoms by the action of the fuel electrode, and these are electrochemically oxidized with the production of one electron per hydrogen atom. The electrons are drawn off by electrode 14 and lead 14a to an external load not shown and thereafter pass through lead 17a to electrode 17. Oxidant such as oxygen or air is fed to oxygen electrode 17 through line 19 and the compartment 18, leaving the latter by line 20. Thus, as hydrogen is electrochemically oxidized at the fuel electrode 14, giving up electrons to the electrode, oxygen is reduced at the oxygen electrode 17, consuming electrons. Water is formed which may collect in the electrolyte 16 and be removed as by means of a drain 28 or other suitable device.

As indicated, the flow of Tetralin to the cell may be in some excess of the amount required to react to produce hydrogen, the excess being useful to dissolve and remove the naphthalene reaction product from the fuel electrode. This excess Tetralin containing dissolved naphthalene leaves the cell through line 15 and may be stored in the reservoir 21. The Tetralin may be recovered therefrom by separating naphthalene in zone 22, as by cooling the mixture until the naphthalene crystallizes out and then filtering, or by distillation, after which the Tetralin is recycled through lines 23 and 24 to storage 10. The separated naphthalene is withdrawn from zone 22 by line 25 and may be hydrogenated in zone 26 to Tetralin, which may then be recirculated through line 27 to join the Tetralin in line 24. The reaction in zone 26, to which hydrogen may be added by line 29, may be done conventionally using as catalyst nickel, platinum, nickel on a support, nickel and copper, etc. at temperatures around 200° C. and pressures of 100 to 200 p.s.i.; more vigorous hydrogenation with nickel or platinum black gives Decalin.

In the dehydrogenation reaction it may be advantageous to maintain a minimum vapor pressure of hydrogen in contact with the catalyst to prevent deactivation and prolong the life thereof. Typically, ratios of hydrogen to Tetralin or Decalin of 8:1 to 10:1 are suitable for this purpose. Pressures may be that prevailing in zone 26, or higher, going up to 500 p.s.i. or more.

It may be noted that while the dehydrogenation reaction involving Tetralin or Decalin is not thermodynamically favored at temperatures much below 200° C., the fact that one of the products of the reaction is removed (molecular hydrogen is adsorbed by the electrode and split to hydrogen atoms) makes this a coupled reaction in which the rate, though low, can be maintained. In other words, while the extent of the dehydrogenation reaction may not be large at lower temperatures, the reaction rate may yet be satisfactory owing to the existing coupled reaction in which hydrogen is immediately utilized for the fuel electrode processes. The advantage of the coupled reaction is particularly apparent where the hydrogen atoms are electrochemically oxidized in and/or on the fuel electrode by hydroxyl ions which travel across the electrolyte from the oxygen electrode. For this reason anion-permeable electrolytes comprise a preferred group.

At somewhat higher temperatures, i.e., 200 to 300° C.,

April 7, 1970

P. B. WEISZ

3,505,116

FUEL CELL AND METHOD OF OPERATION

Filed May 13, 1963

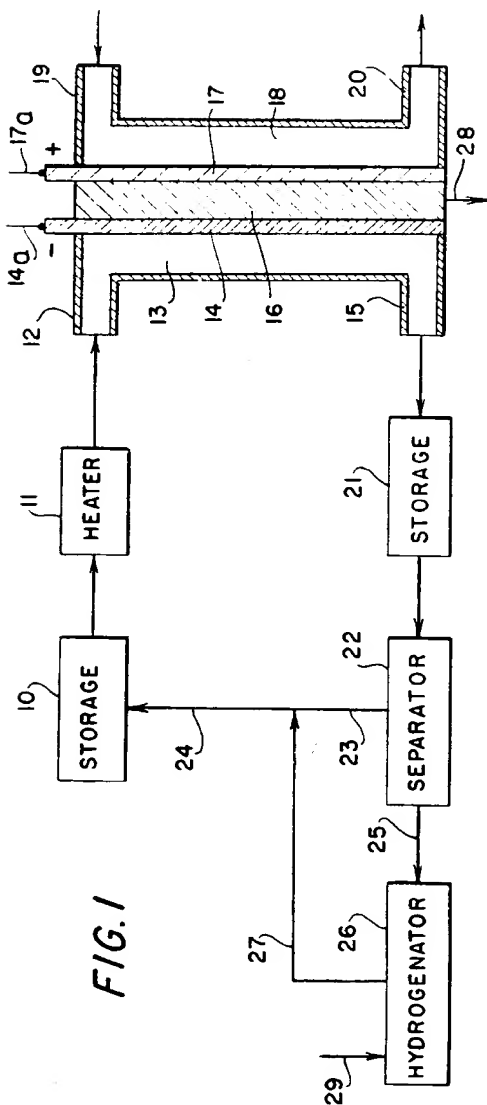


FIG. 1

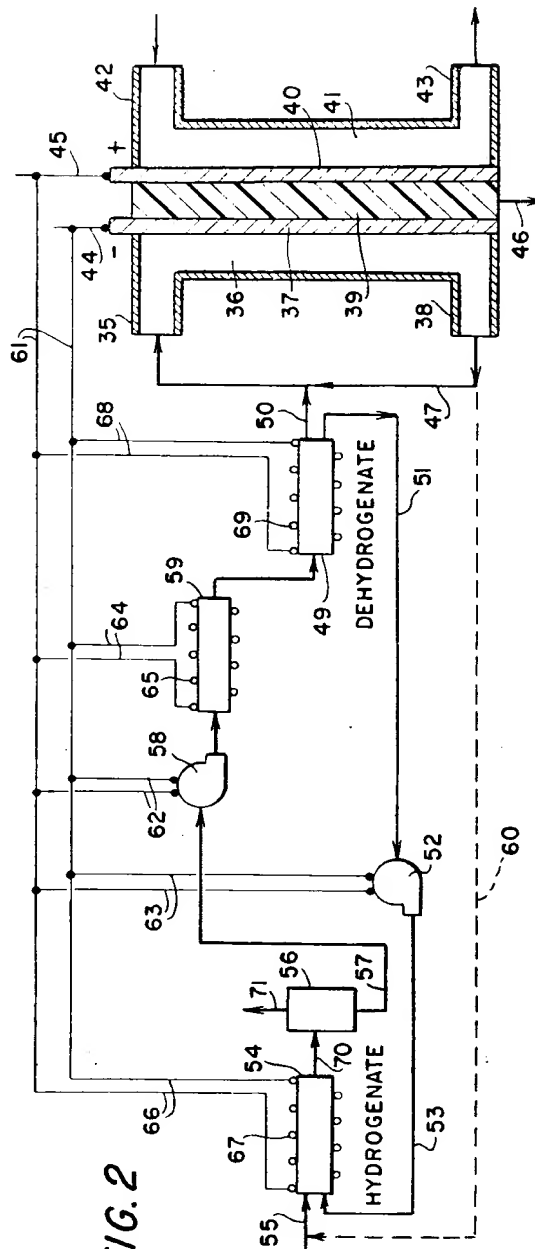


FIG. 2

INVENTOR  
PAUL B. WEISZ

BY *W. H. Coover*

ATTORNEY

capable of being dehydrogenated over the type of catalysts set forth and at temperatures up to about 400 to 450° C. The compounds may have various substituent groups provided the latter do not interfere with the dehydrogenation of the compounds and the subsequent hydrogenation step.

In FIG. 2 a modified process is shown in which advantage is taken of a cyclic system for dehydrogenating an easy hydrogen donor compound like Tetralin or Decalin to make hydrogen, and in which the resulting naphthalene is hydrogenated to form Tetralin, the latter dehydrogenated, and so on. The system may be disposed immediately adjacent a fuel cell so that the hydrogen may pass by short connecting lines to and from the fuel inlet of the cell; the hydrogenation zone, however, may be disposed at any distance from the dehydrogenation zone, although suitably it is closely adjacent the same.

As shown, the fuel cell is substantially the same as in FIG. 1, comprising a fuel inlet line 35, fuel compartment 36, porous fuel electrode 37, fuel outlet 38, electrolyte 39, oxygen electrode 40, oxygen compartment 41 with inlet and outlet lines 42 and 43. Electrical leads 44 and 45 are provided and also the drain 46 for removing water from the electrolyte. It will be understood that the fuel electrode 37 may be of the conventional type, that is, it does not incorporate a special catalyst for dehydrogenating the Tetralin in situ.

Suitably the electrolyte may comprise an ion-permeable membrane, which may be cation- or anion-permeable and which is conventionally obtainable; or which may be prepared by the copolymerization of resin-forming compounds, one of which has an ionizable acidic substituent such as sulfonic acid or carboxyl radicals or an ionizable basic substituent such as amine or quaternary ammonium groups; or a resin polymer may be reacted with an ionic compound to introduce thereto ionizable substituents. A typical cation exchange resin is polystyrene sulfonic acid, or a resin formed by copolymerizing a phenolsulfonic acid with formaldehyde; in the resulting resin the hydrogen ion of the sulfonic acid radical is mobile and replaceable. The hydrogen ion of the ion exchange resin may be replaced by a metallic cation such as an alkali or alkaline earth metal. A typical anion exchange resin is a copolymerized mixture of phenol, formaldehyde, and triethylenetetramine. Commercially available ion exchange membranes are those designated "Amberplex C-1" which has sulfonic acid groups, "Amberlite IRC-50" which contains carboxyl groups, "Dowex-50," a sulfonated copolymer of styrene and divinylbenzene, and "Amberplex A-1" which has hydroxyl groups. The membranes are preferably as thin as practical, ranging from 0.001 to 0.5 inch, and may be formed from the resin by casting the latter into the form of a sheet, or by incorporating granules of the resin in a matrix comprising a binder such as polyethylene.

Hydrogen enters the fuel compartment 36 of the cell through line 35 and is supplied to the fuel electrode 37 where the usual electrode processes take place, i.e., the hydrogen is chemisorbed by the electrode, then split, and then the electrode acts to catalyze the electrochemical oxidation of the hydrogen. Any excess hydrogen in compartment 36 leaves the cell by line 38 and passes through line 47 to the hydrogen feed inlet 35.

Hydrogen is produced in dehydrogenation zone 49 by dehydrogenating an at least partially saturated cyclic compound of the kind described, preferably Tetralin, using the catalysts and conditions described above, and the resulting hydrogen in heated state is passed by line 50 to line 35. Naphthalene from zone 49, preferably dissolved in Tetralin which may comprise unreacted Tetralin or specially added Tetralin, is removed through line 51 by pump 52 and sent by line 53 to the hydrogenation zone 54 where hydrogenation is carried out in the manner described for FIG. 1. Hydrogen for carrying out the reaction is introduced through line 55. Effluent from

zone 54 may be passed to zone 56, from which Tetralin may be removed through line 57 by pump 58 and sent to heat exchanger 59 for temperature adjustment, after which it passes to zone 49.

If the rate of hydrogen flow through the fuel cell is high, it is possible to recycle excess hydrogen through line 60 to line 55 as well as through line 47 to line 35. It will be understood that this recycle is optional.

Current from the fuel cell may be used in part to operate electric motors for pumps 52 and 58, the motors being shown integrally with the pumps. For this purpose leads 61, 62, and 63 are shown. Also, electric power for heating the heat exchanger 59 may be drawn from the fuel cell through leads 61 and 64, the latter being shown connected to an electrical heating coil 65; and similarly, power may be supplied through leads 61 and 66 for the heating coil 67 in or on zone 54, and through leads 61 and 68 for the heating coil 69 in or on zone 49. In these applications, it will be understood that a plurality of fuel cell units will be operatively connected together, although for the sake of a simplified showing the drawing illustrates only one. In this connection, the motors for operating the pumps may suitably be DC motors, forming a fuel cell-DC motor system having good efficiency. Another advantage of this system is that conventional voltage controllers, or starting boxes comprising large resistors, are not required during starting of the motor, as the voltage in fuel cell circuits is usually acceptable. Available voltages in these circuits are also suitable for motor speed control; and it is possible to have variable speed control by connecting a number of fuel cells in series with the motor, and using a contact controller so that as many cells as desired can be cut into the circuit. Thus, if each cell supplies 1 volt, and 50 or 100 cells are connected in series, it is possible to control the voltage to the motor through 50 or 100 steps. The system is also capable of supplying varying currents. For example, if large currents are required by the motor at less than full voltage, provision may be made for switching a number of cells in parallel to give higher currents at low voltages. If required, AC power may be produced by means of a suitable inverter, such as a conventional motor-generator set comprising a DC motor driving an AC generator.

The flow of FIG. 2 is further suitable for an operation in which an impure hydrogen gas stream, comprising hydrogen and one or more impurities such as hydrogen sulfide, methane, ethane, other low molecular weight gaseous hydrocarbons, etc., is introduced to the system through line 55. In zone 54 the hydrogen content of this stream is utilized to hydrogenate naphthalene to Tetralin or Decalin, which leaves by line 70 and is employed as already described, with the resulting pure hydrogen from zone 49 being fed to the fuel cell. The impurities in the inlet hydrogen stream in line 55 are such that they do not react in zone 54 and may be removed by line 71. In this way hydrogen may be abstracted, so to speak, from admixture with the impurities and made available in pure form for the fuel cell. Suitable impure hydrogen streams include reformer gas, reformer cycle gas, city gas, water gas, natural gas, producer gas, etc. The advantages of this operation may be realized even though no hydrogen is recycled, as by lines 47 and 60, and even though no current from the fuel cell is used within the process.

It will be seen that with the flow of FIG. 2, only pure hydrogen is passed to the fuel electrode of the fuel cell, the naphthalene and Tetralin or Decalin circulation being confined to zones 49 and 54. Yet there is no need to store or transport large quantities of hydrogen. These advantages are present whether pure or impure hydrogen is delivered through line 55 to zone 54, and whether or not hydrogen and/or electric current are fed back from the fuel cell.

It will be understood that the invention is capable of obvious variations without departing from its scope.

the dehydrogenation reaction rate is more rapid. It is of interest to note that with Decalin the dehydrogenation reaction produces 0.032 mole of hydrogen per cc. of Decalin, which is equivalent to a cc. of gaseous hydrogen at a pressure of 5800 p.s.i. On the same basis, Tetralin produces gaseous hydrogen at 20,000 p.s.i.

The fuel electrode is suitably a composite of a hydrogen-splitting catalyst for converting absorbed molecular hydrogen to hydrogen atoms and an electron-conductive support, and to this composite there is added a dehydrogenation catalyst for converting the Tetralin. The hydrogen-splitting catalyst may be conventional, comprising a Group VIII metal such as platinum, palladium, rhodium, iridium, ruthenium, nickel, and their alloys. Another catalyst is copper. A useful support is porous carbon, on which the hydrogen-splitting catalyst may be impregnated, coated, or soaked according to known methods. Other conventional porous supports include metal grids, gauzes, screens, or meshes on which finely divided metal catalysts may be applied as by sintering or by use of binders. Nickel and stainless steel are also useful supports, being available in porous forms.

The preferred dehydrogenation catalyst comprises a mixture of a metal and a metal hydride, with the metal being chosen from Group VIII metals such as platinum, palladium, and osmium, or from Group IV-B metals such as titanium, zirconium, and thorium, or uranium, and the metal hydride chosen from hydrides of one of the foregoing Group IV-B metals, or from palladium, tantalum, or uranium. Other suitable dehydrogenation catalysts are platinum, platinum on charcoal, platinum on alumina, palladium, nickel, nickel and alumina, copper, oxides of Group VI metals on charcoal. It may be apparent that those catalysts which are useful in combination with charcoal or carbon carriers may be particularly suitable with electrodes constructed of porous carbon supports.

In making the fuel electrode, the dehydrogenation catalyst in powder form may be mixed with the powdered hydrogen-splitting catalyst and the resulting mixture pressed about a porous support of the kind described, using suitable binders to hold the mass together, or sintering the powder mixture on the support. Or the mixture of catalytic powders may be pressed together and sintered, and then placed between a pair of metal gauze sheets which may function as electron-conductive supports. It may also be desirable to apply the dehydrogenation catalyst to a conventional fuel electrode, such as one comprising platinum black or palladium black on stainless steel, as by impregnating, coating, or soaking the electrode with the dehydrogenation catalyst in known manner. Regardless of the manner used to prepare the electrode, it is desirable to secure a concentration of dehydrogenation catalyst at or adjacent that side of the electrode which is in contact with the stream flowing in zone 13. The resulting composite electrode is preferably in the form of a thin sheet or plate having a thickness, say, of up to about 1/4 inch. It is porous, with the pores extending through the electrode.

An opportunity exists for using one and the same catalyst, or component thereof, to influence both the dehydrogenation and the hydrogen-splitting reactions. As is apparent from the foregoing, such catalysts as platinum, palladium, nickel and copper are capable of catalyzing both reactions, so that a fuel electrode made of or incorporating these materials, or combinations thereof, represents a desirable form of electrode for use in the fuel cell.

The oxygen electrode is conventional, comprising a catalytically active metal like platinum, palladium, manganese or chromium on porous carbon. Other catalytic metals are silver and nickel. The electrode may also be in the form of a sintered mass of metal grains having a metal gauze disposed on each side of the mass to add strength.

Useful ion-conductive electrolytes include conventional aqueous solutions of acids and bases, such as aqueous solutions of sulfuric acid, hydrochloric acid, potassium hydroxide, etc., and also aqueous solutions of neutral salts. These aqueous electrolytes may require that the fuel cell be operated under pressure to maintain the electrolyte in the liquid phase, as will be understood. Still other electrolytes include solids like alkali carbonates, or alkaline earth carbonates; or a porous ceramic body soaked with an electrolyte, such as magnesia soaked with aqueous sodium carbonate solution. Conventional fused salt electrolytes are suitable, comprising carbonates of the alkali and/or alkaline earth metals, and if desired including halide salts of these metals. Also useful are ion-permeable resin membranes, described below in connection with FIG. 2, in those cases where the dehydrogenation temperature at electrode 14 is not so high as to impair the resin material.

It is desirable that the dehydrogenatable compound should be an organic compound which gives up hydrogen fairly easily, i.e., is an "easy hydrogen donor," by which is meant that it may be dehydrogenated under mild conditions to give a relatively good yield of hydrogen. It is also desirable, though not necessary, that the reaction product, other than hydrogen, should be hydrogenatable fairly easily so that a cycle may be established in which the hydrogen donor compound is dehydrogenated, the reaction product hydrogenated back to the compound, and so on. Suitable compounds which meet these desiderata are the hydronaphthalenes, such as Tetralin and Decalin, which are naphthalene hydrogenation products and dehydrogenatable by means of the catalysts described. Tetralin and Decalin have a further advantage in that they are solvents for the naphthalene reaction product, and thus are able to dissolve and remove it to prevent formation of solid residues on the electrode. Other suitable solvents for naphthalene are hot alcohol, ether, acetic acid, and dioxane, and these may be mixed with incoming Tetralin or Decalin or other dehydrogenatable compound.

Other dehydrogenatable alicyclic hydrocarbon compounds may be employed are cycloheptane, cyclohexane, cyclopentane, cyclobutane, and cyclopropane, and including these compounds in partially saturated form although the fully saturated compounds are preferred. As is apparent, these are cycloalkanes and partially saturated cycloalkenes, which for convenience may be designated dehydrogenatable cycloparaffinic compounds. Alkyl-substituted cycloalkanes are also useful, particularly where the alkyl is methyl or lower alkyl. Other useful compounds are the at least partially saturated polycyclic aromatic compounds, as illustrated by the hydronaphthalenes already described and including hydroanthracenes, hydrophenanthrenes, and hydroindenes. Also useful are saturated or partially saturated cyclic hydrocarbon compounds having rings that are directly united, such as dicyclohexyl methane, dicyclohexyl, and dicyclohexyl ethane; also bridged hydrocarbon ring compounds like the bicyclohexanes and bicyclooctanes; and spiro hydrocarbon ring compounds like spiro pentane and the spirodecanes. Another useful group is the cyclic terpene hydrocarbons such as pinene, dipinene, bornylene, camphene. Any of the foregoing may be substituted by alkyl groups, preferably methyl or lower alkyl. Suitable solvents for these compounds may be chosen from the cycloalkanes and hydronaphthalenes. While liquid dehydrogenatable compounds are preferred, solid compounds are also useful as they can be dissolved in the solvents.

Particularly useful compounds are those that are dehydrogenatable over a catalyst that also functions as a hydrogen-splitting catalyst in the fuel electrode, several of which catalysts have been noted.

For purposes of classification, the dehydrogenatable compounds described may be designated alicyclic paraffinic or hydrocarbon compounds since they all contain one or more rings and are at least partially saturated. All are

In the light of the foregoing descriptions, the following is claimed:

1. A cyclical method of operating a fuel cell having fuel and oxygen electrodes spaced apart by an electrolyte and wherein said fuel electrode contains a dehydrogenation catalyst and a hydrogen-splitting catalyst, which comprises
  - bringing a heated hydrogen donor comprising an at least partially saturated dehydrogenatable cyclic compound into contact with the fuel electrode and dehydrogenating the same thereat to produce hydrogen and a compound less saturated than said donor, absorbing the hydrogen in the fuel electrode and splitting the same to form adsorbed hydrogen atoms, electrochemically oxidizing the hydrogen atoms to produce electrons,
  - removing said less saturated compound from the fuel electrode, at least partially hydrogenating said less saturated compound, and
  - returning said partially saturated dehydrogenatable cyclic compound to said fuel electrode to continue the cyclical method.
2. The method of claim 1 wherein said hydrogen donor is selected from the group consisting of Tetralin or Decalin.
3. The method of claim 2 which comprises heating said hydrogen donor to a temperature in the range of about 200 to about 400° C.
4. Method of claim 1 wherein said less saturated compound is removed from the fuel electrode by washing with a solvent.
5. Method of claim 4 wherein said hydrogen donor is liquid and serves as said solvent.
6. A cyclical method of operating a fuel cell having fuel and oxygen electrodes spaced apart by an electrolyte, wherein hydrogen is electrochemically oxidized to produce electrons, wherein said fuel electrode contains a hydrogen-splitting catalyst, and wherein storage of hydrogen is substantially avoided, which comprises
  - catalytically dehydrogenating a heated hydrogen donor comprising an at least partially saturated dehydrogenatable cyclic compound to produce hydrogen and a compound less saturated than said donor,
  - absorbing the hydrogen in the fuel electrode and catalytically splitting the same to form adsorbed hydrogen atoms,
  - electrochemically oxidizing the hydrogen atoms to produce electrons,
  - removing said less saturated compound from the fuel electrode and at least partially hydrogenating the same to form said hydrogen donor, and
  - catalytically dehydrogenating said last mentioned hydrogen donor to produce hydrogen and said less saturated compound and thus to continue the cyclical method.
7. Method of claim 6 wherein said catalytic dehydrogenation step is conducted outside the fuel cell.

duce electrons, wherein said fuel electrode contains a hydrogen-splitting catalyst, and wherein storage of hydrogen is substantially avoided, which comprises catalytically dehydrogenating a heated hydrogen donor comprising an at least partially saturated dehydrogenatable cyclic compound to produce hydrogen and a compound less saturated than said donor, absorbing the hydrogen in the fuel electrode and catalytically splitting the same to form adsorbed hydrogen atoms, electrochemically oxidizing the hydrogen atoms to produce electrons, removing said less saturated compound from the fuel electrode and at least partially hydrogenating the same to form said hydrogen donor, and catalytically dehydrogenating said last mentioned hydrogen donor to produce hydrogen and said less saturated compound and thus to continue the cyclical method.

#### References Cited

##### UNITED STATES PATENTS

3,148,089	9/1964	Oswin	136—86
3,201,282	8/1965	Justi et al.	136—85
3,236,693	2/1966	Caesar	136—86
3,250,646	5/1966	Hipp	136—120
2,384,463	9/1945	Gunn et al.	136—86
3,306,706	2/1967	Schuman	23—210
2,328,828	9/1943	Marshner	23—212 XR
3,262,816	7/1966	Lindholm.	

WINSTON A. DOUGLAS, Primary Examiner  
H. A. FEELEY, Assistant Examiner

